

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

10.12.2004

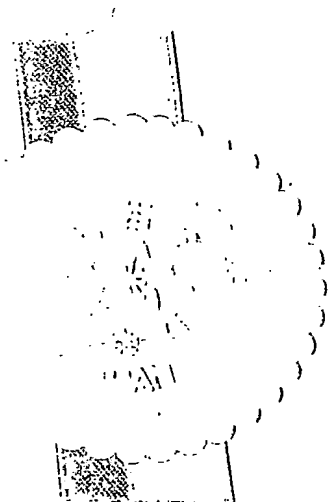
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年 1 2 月 1 2 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 4 1 4 3 6 9  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 4 1 4 3 6 9 ]

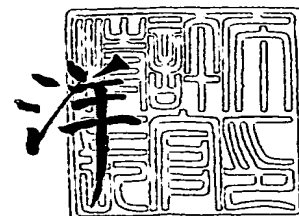
出 願 人            三 洋 化 成 工 業 株 式 会 社  
Applicant(s):       ト ヨ タ 自 動 車 株 式 会 社  
                     株 式 会 社 豊 田 中 央 研 究 所



2 0 0 5 年    1 月 2 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 P6073  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C08G 18/00  
【発明者】  
    【住所又は居所】 京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内  
    【氏名】 進藤 康裕  
【発明者】  
    【住所又は居所】 京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内  
    【氏名】 古田 剛志  
【発明者】  
    【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内  
    【氏名】 桑野 一幸  
【発明者】  
    【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内  
    【氏名】 成田 義則  
【発明者】  
    【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 4 1 番地の 1 株式会社豊  
    田中央研究所内  
    【氏名】 館 和幸  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000002288  
    【氏名又は名称】 三洋化成工業株式会社  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000003207  
    【氏名又は名称】 トヨタ自動車株式会社  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000003609  
    【氏名又は名称】 株式会社豊田中央研究所  
【代理人】  
    【識別番号】 100104813  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 古谷 信也  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 159618  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

水性媒体中に、活性水素基を有する樹脂 (a 1) からなる微粒子 (A)、および親水部と疎水部からなりイソシアネート基、ブロックイソシアネート基およびエポキシ基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の基を親水部に有する反応性界面活性剤 (B) を含有してなることを特徴とする水分散スラリー塗料。

## 【請求項 2】

硬化剤 (a 2) をさらに含有してなる請求項 1 記載の水分散スラリー塗料。

## 【請求項 3】

前記反応性界面活性剤 (B) が、芳香環を含有する炭素数 6 ~ 100 の炭化水素基を有する疎水部を含有してなる請求項 1 または 2 記載の水分散スラリー塗料。

## 【請求項 4】

前記反応性界面活性剤 (B) が、オキシエチレン基を (B) の重量に対して 20 重量%以上 97 重量%以下含有する請求項 1 ~ 3 いずれか記載の水分散スラリー塗料。

## 【請求項 5】

前記反応性界面活性剤 (B) が、1 価フェノール又は 1 価の芳香族アルコール (b 1) と必要によりビニルモノマー (b 2) とからなる付加反応物又はそのアルキレンオキサイド付加物 (b 3)、有機ジイソシアネート (b 4)、ポリオキシアルキレン鎖を有するジオール及び／又はジアミン (b 5)、並びにブロック化剤 (b 6) 又はポリエポキシ化合物 (b 7) を主要構成要素としてなり、前記 (b 3) 及び／又は前記 (b 5) にオキシエチレン基を含有し、前記 (b 3) 及び／又は (b 5) にブロック化されていてもよいイソシアネート基又はエポキシ基が付加してなるウレタン樹脂である請求項 1 ~ 4 いずれか記載の水分散スラリー塗料。

## 【請求項 6】

前記反応性界面活性剤 (B) が、下記一般式 (1) 又は (2) で表される化合物の 1 種又は 2 種以上からなる請求項 5 記載の水分散スラリー塗料。

## 【化 1】



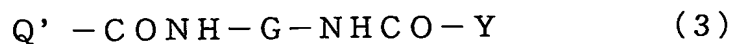
〔式中、Q は、1 価フェノール又は 1 価の芳香族アルコール (b 1) と必要によりビニルモノマー (b 2) とからなる付加反応物もしくはそのポリオキシアルキレンエーテル (b 3) の残基を、G は有機ジイソシアネート (b 4) の残基を、J は、ポリオキシアルキレン鎖を有するジオール及び／又はジアミン (b 5) の残基を、Y はブロック化剤 (b 6) の残基を、Z はポリエポキシ化合物 (b 7) の残基を表す。複数の G、複数の J は、それぞれ、同一でも異なってもよい。m は 1 ~ 20 である。〕

## 【請求項 7】

前記反応性界面活性剤 (B) が、1 価フェノール又は 1 価の芳香族アルコール (b 1) と必要によりビニルモノマー (b 2) とからなる付加反応物のアルキレンオキサイド付加物 (b 3')、並びにブロック化剤 (b 6) 又はポリエポキシ化合物 (b 7) を主要構成要素としてなり、前記 (b 3') にオキシエチレン基を含有し、前記 (b 3') にブロック化されていてもよいイソシアネート基又はエポキシ基が付加してなる化合物である請求項 1 ~ 4 いずれか記載の水分散スラリー塗料。

## 【請求項 8】

前記反応性界面活性剤 (B) が、下記一般式 (3) 又は (4) で表される化合物の 1 種又は 2 種以上からなる請求項 7 記載の水分散スラリー塗料。



〔式中、 $Q'$  は、1価フェノール又は1価の芳香族アルコール (b1) と必要によりビニルモノマー (b2) とからなる付加反応物のポリオキシアルキレンエーテル (b3') の残基を、 $G$  は、有機ジイソシアネート (b4) の残基を、 $Y$  は、ブロック化剤 (b6) の残基を、 $Z$  はポリエポキシ化合物 (b7) の残基を表す。〕

【請求項9】

前記活性水素基を有する樹脂 (a1) が、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項1～8いずれか記載の水分散スラリー塗料。

【請求項10】

前記微粒子 (A) の体積平均粒径が  $0.5 \mu\text{m}$  以上  $50 \mu\text{m}$  以下である請求項1～9のいずれか記載の水分散スラリー塗料。

【請求項11】

前記微粒子 (A) は、長径／短径比率が  $1.0 \sim 1.5$  の球形である請求項1～10のいずれか記載の水分散スラリー塗料。

【請求項12】

前記微粒子 (A) が、前記活性水素を有する樹脂 (a1) の溶剤溶液を水中に分散し、該溶剤を脱溶剤することによって得られる請求項1～11のいずれか記載の水分散スラリー塗料。

【請求項13】

請求項1～12のいずれか記載の水分散スラリー塗料を塗布し、焼き付けることによって得られる塗膜。

## 【書類名】明細書

## 【発明の名称】水分散スラリー塗料

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、スラリー塗料組成物に関するものである。さらに詳しくは、水中に分散された樹脂の分散性、および焼付け後の硬化塗膜の強度に優れるスラリー塗料組成物に関するものである。また、従来のエマルジョン塗料に比較して分散樹脂の粒径が大きく、従って使用する乳化剤、分散剤の量を少なくすることができ塗膜の耐水性に優れ、また粘度も低いために作業性がよいスラリー塗料組成物に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

スラリー塗料は、微粒子が水中に分散した形態を有するため、これを使用する際には微粒子同士の合着や沈降を抑制し、微粒子を水中で安定に分散させるために、界面活性剤が用いられる（特許文献1）。

## 【0003】

【特許文献1】特開2001-220544号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

しかし、界面活性剤を用いてスラリーを塗料として実際に使用した場合、水媒体を蒸発乾燥した後にも残存する界面活性剤が、塗膜の耐水性を悪化させる。また、これら界面活性剤が可塑化効果を発現し、塗膜強度を悪化させる。従って、本発明は、上記の問題が改善された、耐水性、および塗膜強度に優れた水分散スラリー塗料を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0005】

本発明者らは、上記問題を解決するべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。

すなわち本発明は、水性媒体中に、活性水素基を有する樹脂（a1）からなる微粒子（A）、および親水部と疎水部からなりイソシアネート基、ブロックイソシアネート基およびエポキシ基からなる群より選ばれる少なくとも1種の基を親水部に有する反応性界面活性剤（B）を含有してなることを特徴とする水分散スラリー塗料、及び該塗料からなる塗膜である。

## 【発明の効果】

## 【0006】

本発明の水分散スラリー塗料は、優れた塗膜強度を示すと共に、硬化された塗膜の耐水性等の塗膜物性に優れている。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0007】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明における反応性界面活性剤（B）は、親水部と疎水部からなり、親水部にはイソシアネート基、ブロックイソシアネート基およびエポキシ基からなる群より選ばれる少なくとも1種の基を有する。疎水部としては、芳香環を含有する炭素数6～100の炭化水素基を有するものが好ましい。親水部としては、オキシエチレン基を有することが好ましい。

## 【0008】

本発明のスラリー塗料は、構成成分である反応性界面活性剤（B）の親水部にイソシアネート基、ブロックイソシアネート基およびエポキシ基からなる群より選ばれる少なくとも1種の基を含有しているため、活性水素基を含有する樹脂（a1）との相溶性が低い（B）の親水部が直接（a1）と結合するため、塗膜との相溶性が向上し、優れた塗膜強度を示すと共に、硬化された塗膜の耐水性等の塗膜物性に優れている。また、塗料保存時に

は、樹脂の分散安定性が優れている。

【0009】

(B) の親水部は、オキシエチレン基を含有することが好ましい。オキシエチレン基の含有量は、(B) の重量に対して好ましくは20重量%以上、さらに好ましくは25重量%以上、特に好ましくは30重量%以上であり、好ましくは97重量%以下、さらに好ましくは95重量%以下、特に好ましくは93重量%以下である。オキシエチレン単位が20重量%以上97重量%以下であると、乳化力が強く、安定なスラリー塗料を得ることができる。

また、(B) はオキシエチレン基を親水部の重量に対して好ましくは70重量%以上、さらに好ましくは75重量%以上、特に好ましくは80重量%以上であり、好ましくは99重量%以下、さらに好ましくは98重量%以下、特に好ましくは97重量%以下である。オキシエチレン単位が70重量%以上99重量%以下であると、乳化力が強く、安定なスラリー塗料を得ることができる。

【0010】

(B) の親水部 (BH) と疎水部 (BL) の重量比 (BL/BH) は、好ましくは4.0以下、0.03以上、さらに好ましくは3.0以下、0.05以上、特に好ましくは、2.3以下、0.07以上である。

【0011】

(B) の親水基疎水基バランス (以下、HLBと記す) は、エチレン性不飽和単量体を乳化する力および微粒子を分散させて安定な水性分散体又は水性エマルジョンとする観点から、5~20が好ましく、7~20がさらに好ましい。上記 (B) のHLBの調整は、たとえば上記 (B) 中の疎水基の種類とその含有量の調整および親水基の種類とその含有量の調整により行うことができる。該HLBは、例えば、藤本武彦著「全訂版新・界面活性剤入門」三洋化成工業株式会社、1992年発行の197頁に記載の小田の方法により求めることができる。すなわち、各官能基の無機性 (親水性) 又は有機性 (疎水性) の数値を炭素原子数に基づいて評価した有機性と無機性の数値 (この数値は、例えば、上記文献の第3・3・11表に掲載されている) を用いて、上記 (B) 中の疎水基の種類とその含有量及び親水基の種類とその含有量から、その有機性の値と無機性の値を求め、以下の式によりHLBを計算する。

$$HLB = 10 \times (\text{無機性} / \text{有機性})$$

【0012】

本発明における反応性界面活性剤 (B) は、1種以上の疎水部 (BL) を含有する。該疎水部としては、たとえば、分散安定性の観点から炭素数6~100またはそれ以上、好ましくは炭素数8~80の、芳香環を含有する炭化水素基を含有するものが挙げられる。該芳香環を含有する炭化水素基としては、例えば、フェノール類から水酸基を除いた残基およびこれら化合物にビニルモノマーを付加させたもの (BL1)、ビスフェノール類 (ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールFなど) から水酸基を除いた残基およびこれら化合物にビニルモノマーを付加させたもの (BL2)、フェノールノボラック樹脂 (水酸基の価数1~8)、クレゾールノボラック樹脂 (水酸基の価数1~8) から水酸基を除いた残基およびこれら化合物にビニルモノマーを付加させたもの (BL3)、芳香族アルコールから水酸基を除いた残基 (BL4) などが挙げられる。

【0013】

具体例としては、(BL1) : フェニル基、アルキル (炭素数1~18) フェニル基 (例えばノニルフェノール、ドデシルフェノール、オクチルフェノール等)、スチレン化 (付加モル数1~10) フェニル基、アリールアルキル化フェノール (例えばクミルフェノール等)、スチレン化 (付加モル数1~10) クメニル (イソプロピルフェニル) 基など (BL2) : ビスフェニル基 (ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールFなど)、スチレン化 (付加モル数1~10) ビスフェニル基など

(BL3) : フェノールノボラック樹脂 (水酸基の価数1~8) から水酸基を除いた残基、スチレン化 (付加モル数1~10) フェノールノボラック樹脂 (水酸基の価数1~8)

から水酸基を除いた残基、クレゾールノボラック樹脂（水酸基の価数1～8）から水酸基を除いた残基、スチレン化（付加モル数1～10）クレゾールノボラック樹脂（水酸基の価数1～8）から水酸基を除いた残基など

（BL4）：ベンジルアルコールから水酸基を除いた残基など

これらの中で、好ましいものは、スチレン化（付加モル数1～10）フェニル基、スチレン化（付加モル数1～10）クメニル基である。

#### 【0014】

本発明における反応性界面活性剤（B）は、1種以上の親水部（BH）を含有する。

親水部（BH）としては、例えば、疎水部（BL）のフェノール性又はアルコール性水酸基に結合する以下の基（BH1）、（BH2）が挙げられる。（BH1）：ブロック化されていてもよいイソシアネート基またはエポキシ基を末端に有するポリオキシアルキレンエーテルから1個の水素を除いた基、（BH2）：イソシアネート基、ブロックイソシアネート基およびエポキシ基からなる群より選ばれる少なくとも1種の基を末端に有し、ポリオキシアルキレンエーテルとジイソシアネートからなるウレタン樹脂から1個の水素を除いた基。

#### 【0015】

（B）の親水部に含有される、イソシアネート基、又はブロックイソシアネート基を導入する方法は特に限定されないが、たとえば、有機ポリイソシアネートの片末端を親水部の活性水素と反応させ、必要により残ったNCO基をブロック化するという方法が挙げられる。

#### 【0016】

有機ポリイソシアネートとしては特に限定されず、例えば、

（1）炭素数（NCO基中の炭素を除く、以下同様）2～18の脂肪族ジイソシアネート [例えば、エチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、ドデカメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジレンジイソシアネート、2, 6-ジイソシアナトメチルカプロエート、ビス（2-イソシアナトエチル）フマレート、ビス（2-イソシアナトエチル）カーボネート、2-イソシアナトエチル-2, 6-ジイソシアナトヘキサノエート等]；

（2）炭素数4～15の脂環族ジイソシアネート [例えば、イソホロレンジイソシアネート（IPDI）、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート（水添MDI）、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート（水添TDI）、ビス（2-イソシアナトエチル）-4-シクロヘキセン等]；

（3）炭素数6～14の芳香族ジイソシアネート [例えば、1, 3-又は1, 4-フェニレンジイソシアネート、2, 4-又は2, 6-トリレンジイソシアネート（TDI）、粗製TDI、2, 4'-又は4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、4, 4'-ジイソシアナトビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジイソシアナトビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジイソシアナトジフェニルメタン、粗製MDI、1, 5-ナフチレンジイソシアネート等]；

（4）炭素数8～15の芳香脂肪族ジイソシアネート [例えば、m-又はp-キシリレンジイソシアネート（XDI）、 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -テトラメチルキシリレンジイソシアネート（TMXDI）等]；

（5）これらのジイソシアネートの変性物 [例えば、カルボジイミド基、ウレトジオン基、ウレトイミン基、ウレア基等を有するジイソシアネート変性物等]；

（6）およびこれら（1）～（5）の2種以上の混合物；

（7）上記に例示の有機ジイソシアネートの変性物（ウレタン基、カルボジイミド基、アロファネート基、ウレア基、ビュレット基、イソシアヌレート基またはオキサゾリドン基含有変性物など）、HDIイソシアヌレート、HDIビュレット、IPDIイソシアヌレート、IPDIビュレット、粗製MDI [粗製ジアミノジフェニルメタン {ホルムアルデヒドと芳香族アミン（アニリン）またはその混合物との縮合生成物：ジアミノジフ

エニルメタンと少量（たとえば5～20質量%）の3官能以上のポリアミンとの混合物など} のホスゲン化物：ポリアリルポリイソシアネート（PAPI）など]、およびこれらのブロックイソシアネート化合物等が挙げられる。

これらのうち好ましいものはHDI、TDIおよびIPDIである。

#### 【0017】

イソシアネート基のブロック化剤としては、ラクタム類（ε-カプロラクタム、δ-バレロラクタム、γ-ブチロラクタム等）、フェノール類（フェノール、クレゾール、エチルフェノール、ブチルフェノール、ノニルフェノール、ジノニルフェノール等）、オキシム類（メチルエチルケトンオキシム、アセトフェノンオキシム、ベンゾフェノンオキシム等）、アルコール類（メタノール、エタノール、ブタノール、シクロヘキサノール等）、ジケトン類（マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセチルアセトン等）、メルカプタン類（ブチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン等）、ウレトジオン類（イソホロンジイソシアネートダイマー、ヘキサメチレンジイソシアネートダイマー等）、アミド類（アセトアニリド、酢酸アミド等）、イミド類（コハク酸イミド、マレイン酸イミド等）及び亜硫酸塩類（重亜硫酸ソーダ等）、及び上記の2種以上の混合物が挙げられる。

これらのうち、好ましいものとしては、アルコール類、ラクタム類、オキシム類、フェノール類が好ましく、特にメタノール、エタノール、メチルエチルケトンオキシムが好ましい。

#### 【0018】

(B) の親水部に含有される、エポキシ基を導入する方法は特に限定されないが、たとえば、ポリエポキシ化合物の片末端を親水部の活性水素と反応させ、エポキシ基を導入する方法が挙げられる。

#### 【0019】

ポリエポキシ化合物としては特に限定されず、例えば、芳香族ポリカルボン酸のグリシジルエステル（フタル酸ジグリシジルエステル、イソフタル酸ジグリシジルエステル、テレフタル酸ジグリシジルエステル、トリメリット酸ジグリシジルエステル等）；多価フェノールのグリシジルエーテル体（ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールBジグリシジルエーテル、ビスフェノールADジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、ハロゲン化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、テトラクロロビスフェノールAジグリシジルエーテル、カテキンジグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、ハイドロキノンジグリシジルエーテル、ピロガロールトリグリシジルエーテル、ジヒドロキシナフタリンジグリシジルエーテル、ジヒドロキシビフェニルジグリシジルエーテル、オクタクロロ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニルジグリシジルエーテル、フェノールまたはクレゾールノボラック樹脂のポリグリシジルエーテル体、ビスフェノールA 2モルとエピクロロヒドリン 3モルの反応から得られるジグリシジルエーテル体、フェノールとグリオキサール、グルタルアルデヒド、またはホルムアルデヒドの縮合反応によって得られるポリフェノールのポリグリシジルエーテル体、およびレゾルシンとアセトンの縮合反応によって得られるポリフェノールのポリグリシジルエーテル体等）；グリシジル芳香族ポリアミン（N, N-ジグリシジルアニリン、N, N, N', N'-テトラグリシジルジフェニルメタンジアミン等）；脂環式ポリエポキシ化合物（ビニルシクロヘキセンジオキシド、リモネンジオキシド、ジシクロペンタジエンジオキシド、ビス（2, 3-エポキシシクロペンチル）エーテル、エチレングリコールビスエポキシジシクロペンチルエーテル、3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシ-6'-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、ビス（3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル）アジペート、およびビス（3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル）ブチルアミン等）が挙げられる。好ましいものはビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテルである。

#### 【0020】



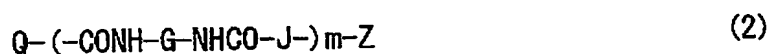
本発明の反応性界面活性剤 (B) は、イソシアネート基、ブロックイソシアネート基およびエポキシ基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の基を有するウレタン樹脂 (B 1) であることが好ましい。上記ウレタン樹脂 (B 1) は、1 価フェノール又は 1 価の芳香族アルコール (b 1) と必要によりビニルモノマー (b 2) とからなる付加反応物又はそのアルキレンオキサイド付加物 (b 3)、有機ジイソシアネート (b 4)、ポリオキシアルキレン鎖を有するジオール及び／又はジアミン (b 5)、並びにブロック化剤 (b 6) 又はポリエポキシ化合物 (b 7) を主要構成要素としてなり、前記 (b 3) 及び／又は前記 (b 5) にオキシエチレン基を含有し、前記 (b 3) 及び／又は (b 5) にイソシアネート基、ブロックイソシアネート基およびエポキシ基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の基が付加してなるウレタン樹脂である。(B 1) は必要に応じて、更に、伸長剤 (b 8) を用いたものであってもよい。

#### 【0021】

ウレタン樹脂 (B 1) は、例えば、下記一般式 (1) 又は (2) で表される化合物の 1 種又は 2 種以上からなる。

#### 【0022】

##### 【化 2】



#### 【0023】

式中、Q は、1 価フェノール又は 1 価の芳香族アルコール (b 1) と必要によりビニルモノマー (b 2) とからなる付加反応物もしくはそのポリオキシアルキレンエーテル (b 3) の残基を、G は有機ジイソシアネート (b 4) の残基を、J は、ポリオキシアルキレン鎖を有するジオール及び／又はジアミン (b 5) の残基を、Y はブロック化剤 (b 6) の残基を、Z はポリエポキシ化合物 (b 7) の残基を表す。複数の G、複数の J は、それぞれ、同一でも異なってもよい。m は好ましくは 1～20、より好ましくは 1～10 である。

#### 【0024】

(B 1) の重量平均分子量 (以下 MW と略記する。) は好ましくは 1,000～150,000、さらに好ましくは 3,000～100,000、特に好ましくは 5,000～50,000 である。MW は、十分な界面活性能力が得られる点で、1,000 以上が好ましく、低粘度で安定な樹脂水性分散体 that 得られる点で 150,000 以下が好ましい。なお、MW は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法により測定することができる。

#### 【0025】

上記 (B) を構成する (b 1) としては特に限定されず、例えば、フェノール、アルキル (炭素数 1～18) フェノール (例えばノニルフェノール、ドデシルフェノール、オクチルフェノール等)、アリールアルキル化フェノール (例えばクミルフェノール等)、ビスフェノール類のモノアルキル (炭素数 1～18) エーテル類 (例えばビスフェノール A のモノメチルエーテル、ビスフェノール A のモノブチルエーテル、ビスフェノール S のモノブチルエーテル等)、芳香族アルコール (例えばベンジルアルコール等) 及び上記の 2 種以上の混合物等が挙げられる。

これらのうち、好ましいものは、フェノール、クミルフェノールである。

#### 【0026】

ビニルモノマー (b 2) としてはイソシアネート基を有さないビニルモノマーが挙げられ、例えば脂肪族ビニル系炭化水素、脂環式ビニル系炭化水素、および芳香族ビニル系炭

化水素を用いることができる。

脂肪族ビニル系炭化水素としては、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン、イソブチレン、ペンテン、ヘプテン、ジイソブチレン、オクテン、ドデセン、オクタデセン、ブタジエン、イソプレン、1, 4-ペンタジエン、1, 6-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエン、前記以外の $\alpha$ -オレフィン等が、脂環式ビニル系炭化水素としては、例えば、シクロヘキセン、(ジ)シクロペンタジエン、ピネン、リモネン、インデン、ビニルシクロヘキセン、エチリデンビシクロヘプテン等が、芳香族ビニル系炭化水素としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、2, 4-ジメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、フェニルスチレン、シクロヘキシルスチレン、ベンジルスチレン、クロチルベンゼン、ビニルナフタレン、ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルキシレン、ジビニルケトン、トリビニルベンゼン等が挙げられる。

これらのうち、好ましいものは、スチレンである。

#### 【0027】

上記(b3)は、上記1価フェノール又は1価の芳香族アルコール(b1)と必要により上記ビニルモノマー(b2)とからなる付加反応物又はそのアルキレンオキサイド付加物である。

使用されるアルキレンオキサイド(以下、AOと略記、炭素数1~30)としては特に限定されず、例えば、エチレンオキサイド(以下、EOと略記)、プロピレンオキサイド(以下、POと略記)、1, 2-、1, 3-又は2, 3-ブチレンオキサイド、テトラヒドロフラン、 $\alpha$ -オレフィン(炭素数4~30)オキサイド、エピクロロヒドリン、スチレンオキサイド、及び上記の2種以上の混合物等が挙げられる。これらのうち好ましいものは、EOである。付加様式はランダム、及び/又はブロックが好ましい。

アルキレンオキサイドの付加モル数は、1~30モル、好ましくは1~10モル、更に好ましくは1~5モルである。

#### 【0028】

(b3)のMWは好ましくは300~20,000、さらに好ましくは400~15,000、特に好ましくは500~10,000である。MWは、十分な界面活性能力が得られる点で、300以上が好ましく、低粘度で安定な樹脂水性分散体が得られる点で20,000以下が好ましい。

#### 【0029】

上記(b3)において、構成単位である(b1)、(b2)、付加されたAOの重量比率は、好ましくは(1~5)/(0~99)/(0~99)であり、さらに好ましくは(1~5)/(1~60)/(1~60)である。

#### 【0030】

(b3)の具体例としては、例えば、スチレン化(1~10モル付加)フェノールEO付加(1~25モル)物、スチレン化(1~10モル付加)クミルフェノールEO付加(1~25モル)物、が挙げられる。

#### 【0031】

上記(b3)において、上記(b1)、上記(b2)を付加させる方法としては特に限定されないが、フリーデルクラフツ反応によるのが好ましい。

フリーデルクラフツ反応の方法としては、公知の方法が使用でき、例えば、1価フェノール又は1価の芳香族アルコール(b1)に、必要に応じてビニルモノマー(b2)を、公知のルイス酸触媒(例えば、塩化鉄、塩化アルミニウム等)を用いて重付加させる方法等が挙げられる。

#### 【0032】

有機ジイソシアネート(b4)としては特に限定されず、例えば、上記に例示のものが挙げられる。

#### 【0033】

ポリオキシアルキレン鎖を有するジオール及び/又はジアミン(b5)は、上記(B)

の乳化力の観点から、ポリオキシエチレン単位を (b5) の重量に対して好ましくは 20 ~ 100 重量%、さらに好ましくは 50 ~ 100 重量%、特に好ましくは 70 ~ 100 重量%含有する。

上記 (b5) としては、例えば、末端水酸基のポリエーテルジオール (b5-1)、末端水酸基のポリエステルジオール (b5-2)、末端アミノ基のポリエーテルジアミン (b5-3) 等が含まれ、ジオール成分のみ、ジアミン成分のみ、又は、ジオール成分及びジアミン成分の両方を使用することができる。

#### 【0034】

上記 (b5-1) としては、例えば、低分子ジオール又は 2 価フェノールに AO が付加した構造の化合物及びこれらの 2 種以上の混合物等が使用できる。

#### 【0035】

上記低分子ジオールとしては特に限定されず、例えば、エチレングリコール (以下 EG と略記)、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール (以下 14BG と略記)、1, 3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール; 環状基を有する低分子ジオール類 [例えば、特公昭 45-1474 号公報記載のもの、ビス (ヒドロキシメチル) シクロヘキサン、ビス (ヒドロキシエチル) ベンゼン、ビスフェノール A のエチレンオキサイド付加物等]、及びこれらの 2 種以上の混合物等が挙げられる。

#### 【0036】

上記 2 価フェノールとしては特に限定されず、例えば、炭素数 6 ~ 30 の 2 価フェノールが使用できる。具体的には単環 2 価、例えば、カテコール、レゾルシノール、ハイドロキノン等; 縮合環 2 価、例えば、ジヒドロキシナフタレン等; ビスフェノール、例えば、ビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール S、ジヒドロキシジフェニルエーテル、ジヒドロキシジフェニルチオエーテル等; 及びビナフトール; ならびにこれらのアルキル (炭素数 1 ~ 10) 又はハロゲン (塩素、臭素など) 置換体 (例えば臭素化ビスフェノール A) 等が挙げられる。

#### 【0037】

上記 (b5-2) としては、例えば、MW 1000 以下の (b5-1) とジカルボン酸及び/又は低分子ジオールとを反応させて得られる縮合ポリエステルジオールのうち、ポリオキシエチレン単位を上記記載の如く含有するもの等が挙げられる。

#### 【0038】

低分子ジオールとしては、例えば、上記記載のものが挙げられる。

ジカルボン酸としては、例えば、脂肪族ジカルボン酸 (コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸など)、芳香族ジカルボン酸 (テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸など)、これらのジカルボン酸のエステル形成性誘導体 [酸無水物、低級アルキル (炭素数 1 ~ 4) エステルなど] 及びこれらの 2 種以上の混合物等が挙げられる。

#### 【0039】

上記 (b5-3) としては、上記 (b5-1) の末端ヒドロキシル基をさらにアミノ基に変成することで得られるものを使用することができる。

末端ヒドロキシル基をアミノ基に変成する方法としては、公知の方法が使用でき、例えば、上記 (b5-1) の末端ヒドロキシル基をシアノアルキル化して得られる末端シアノアルキル基を還元しアミノアルキル化する方法 (例えば、末端ヒドロキシル基を有する上記 (b5-1) とアクリロニトリル又はノネンニトリルとを反応させ、得られるシアノエチル化合物を水素添加する方法) 等が挙げられる。

これらのうち、好ましいものは、上記 (b5-1) の末端ヒドロキシル基をシアノアルキル化して得られる末端シアノアルキル基を還元しアミノアルキル化する方法である。

#### 【0040】

上記 (b5) の水酸基及び/又はアミノ基 1 個あたりの数平均分子量は通常 100 ~ 10,000 又はそれ以上であることが好ましく、より好ましくは 400 ~ 4,000 である。

## 【0041】

上記 (b 6) としては、上記イソシアネート基のブロック化剤として挙げたものが使用できる。

## 【0042】

ポリエポキシ化合物 (b 7) としては、上記ポリエポキシ化合物として挙げたものが使用できる。

## 【0043】

反応性界面活性剤 (B 1) の構成要素として、必要に応じて伸長剤 (b 8) を含んでいてもよい。(b 8) としては、水；上記に記載した低分子ジオール；ジアミン類〔炭素数 2～6 の脂肪族ジアミン（例えばエチレンジアミン、1, 2-プロピレンジアミンなど）、炭素数 6～15 の脂環式ジアミン（例えばイソホロンジアミン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンなど）、炭素数 6～15 の芳香族ジアミン（例えば 4, 4'-ジアミノジフェニルメタンなど）など〕；モノアルカノールアミン（例えばモノエタノールアミンなど）、ヒドラジン又はその誘導体（例えばアジピン酸ジヒドラジドなど）及びこれらの 2 種以上の混合物等が挙げられる。これらのうち好ましいものは低分子ジオールであり、特に好ましいものは EG および 14 BG である。

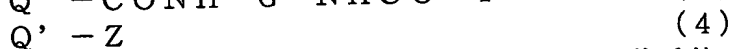
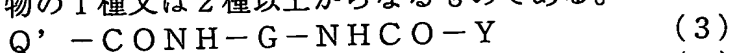
## 【0044】

本発明の反応性界面活性剤 (B) は、また、1 価フェノール又は 1 価の芳香族アルコール (b 1) と必要によりビニルモノマー (b 2) とからなる付加反応物のアルキレンオキサイド付加物 (b 3')、並びにブロック化剤 (b 6) 又はポリエポキシ化合物 (b 7) を主要構成要素としてなり、前記 (b 3') にオキシエチレン基を含有し、前記 (b 3') にイソシアネート基、ブロックイソシアネート基およびエポキシ基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の基が付加してなる化合物 (B 2) であることが好ましい。

上記 (b 1)、(b 2)、(b 6)、(b 7)、(b 3') におけるアルキレンオキサイドは、上記 (B 1) におけるものと同様である。

## 【0045】

前記反応性界面活性剤 (B 2) は、例えば下記一般式 (3) 又は (4) で表される化合物の 1 種又は 2 種以上からなるものである。



式中、Q' は、1 価フェノール又は 1 価の芳香族アルコール (b 1) と必要によりビニルモノマー (b 2) とからなる付加反応物のポリオキシアルキレンエーテル (b 3') の残基を、G は、有機ジイソシアネート (b 4) の残基を、Y は、ブロック化剤 (b 6) の残基を、Z はポリエポキシ化合物 (b 7) の残基を表す。

## 【0046】

(B 2) の MW は 300～20,000、さらに好ましくは 400～15,000、特に好ましくは 500～10,000 である。MW は、十分な界面活性能力が得られる点で、300 以上が好ましく、低粘度で安定な樹脂水性分散体 that 得られる点で 20,000 以下が好ましい。なお、MW は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法により測定することができる。

## 【0047】

(b 3') の MW は好ましくは 100～19,000、さらに好ましくは 200～14,000、特に好ましくは 300～9,000 である。MW は、十分な界面活性能力が得られる点で、100 以上が好ましく、低粘度で安定な樹脂水性分散体 that 得られる点で 19,000 以下が好ましい。

## 【0048】

上記 (b 3') において、構成単位である (b 1)、(b 2)、付加された AO の重量比率は、好ましくは (1～5) / (0～99) / (0～99) であり、さらに好ましくは (1～5) / (1～60) / (1～60) である。

## 【0049】

(b3') の具体例としては、上記 (b3) に例示の化合物のうち、ポリオキシアルキレンエーテルが挙げられる。

#### 【0050】

反応性界面活性剤 (B2) の構成要素として、必要に応じて上述した伸長剤 (b8) を含んでいてもよい。

#### 【0051】

本発明において、ウレタン樹脂 (B1) の製法は、

(1) 末端がイソシアネート基でブロック化されている場合は、通常のポリウレタン樹脂を製造する方法 (ワンショット法または多段法) で、(b3) ~ (b5)、(b6) をウレタン化反応させ、片末端が NCO 基のポリウレタン樹脂を作製、最後にブロック化剤で末端のイソシアネート基をブロック化することにより得られる。反応温度は通常 30 ~ 200℃、好ましくは 50 ~ 180℃ である。反応時間は通常 0.1 ~ 30 時間、好ましくは 0.1 ~ 8 時間である。

該反応は無溶剤系又はイソシアネートに不活性な有機溶剤中で行なうことが好ましい。該有機溶剤としてはアセトン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキサイド、トルエン、ジオキサン等が挙げられる。該有機溶剤は (B) を生成させたのち、蒸留法等により除去されるのが好ましい。

#### 【0052】

(2) 末端にエポキシ基が付加している場合は、通常のポリウレタン樹脂を製造する方法 (ワンショット法または多段法) で、(b3) ~ (b5)、(b6) をウレタン化反応させ、片末端が活性水素のポリウレタン樹脂を作製、最後にポリエポキシ化合物を反応させることにより得られる。反応温度及び反応時間は上記と同様であってよい。

また、溶剤の使用についても上記と同様であってよい。

#### 【0053】

本発明において、反応性界面活性剤 (B2) の製法は、

(1) 末端がイソシアネート基でブロック化されている場合は、通常のポリウレタン樹脂を製造する方法 (ワンショット法または多段法) で、(b3')、(b4)、(b6) をウレタン化反応させ、片末端が NCO 基の樹脂を作製、最後にブロック化剤で末端のイソシアネート基をブロック化することにより得られる。反応温度及び反応時間は上記と同様であってよい。

また、溶剤の使用についても上記と同様であってよい。

#### 【0054】

(2) 末端にエポキシ基が付加している場合は (b3')、(b7) を反応させることにより得られる。反応温度及び反応時間は上記と同様であってよい。

該反応は無溶剤系又は有機溶剤中に行なうことが好ましい。該有機溶剤としては上記と同様のものを使用できる。該有機溶剤は (B) を生成させたのち、蒸留法等により除去されるのが好ましい。

#### 【0055】

上記ウレタン化反応において、ヒドロキシル (OH) 基及びアミノ基 (NH<sub>2</sub>) と、(b4) のイソシアネート (NCO) 基の当量比 [(OH+NH<sub>2</sub>)/NCO 比] は、好ましくは 1 : (0.8 ~ 1.5)、さらに好ましくは 1 : (0.8 ~ 1.3) である。NCO 基の当量比が 0.8 ~ 1.5 では、得られるポリウレタン樹脂が適度の分子量となり、得られる樹脂水性分散体からの塗膜の耐水性が良好となる。

#### 【0056】

本発明のスラリー塗料において、微粒子 (A) は、活性水素を含有する樹脂 (a1)、必要により硬化剤 (a2) からなり、(a1)、(a2) は例えば、有機系溶剤に溶解させるか、溶融混練させることで混合される。

本発明のスラリー塗料において、微粒子 (A) の粒子形状は不定形であっても球状であっても良いが、塗膜の平滑性、均一性の点で球状の方が好ましい。ここで球状というのは粒子の長径/短径の比率が 1.0 ~ 1.5 の範囲にあるものを指す。

また、該(A)の体積平均粒径は、分散剤の添加量、耐水性の観点から好ましくは0.5  $\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは0.8  $\mu\text{m}$ 以上、最も好ましくは1.0  $\mu\text{m}$ 以上であり、粒子の溶融に由来する塗膜の平滑性の観点から好ましくは50  $\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは20  $\mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは10  $\mu\text{m}$ 以下である。粒径の測定法は電子顕微鏡測定、沈降法、エレクトロゾーン法、動的光散乱法等があるが、測定粒度範囲の適合性より、動的光散乱法での測定が好ましい。

#### 【0057】

本発明のスラリー塗料において、水性媒体とは、水、または水混和性溶媒と水との混合溶媒をいう。水混和性溶媒とは、例えばアルコール系溶剤やケトン系溶剤などが挙げられる。具体的には、アルコール系溶剤：メタノール、イソプロパノール、エタノール、*n*-プロパノールなど、ケトン系溶剤：アセトン、メチルエチルケトンなどが挙げられる。上記水と水混和性溶媒との混合比率は、好ましくは100/0~100/20であり、さらに好ましくは100/0~100/5である。

#### 【0058】

発明のスラリー塗料において、活性水素を含有する樹脂(a1)に必要により硬化剤(a2)を溶解させる有機系溶剤としては、たとえば、芳香族炭化水素系溶剤、脂肪族または脂環式炭化水素系溶剤、ハロゲン系溶剤、エステル系またはエステルエーテル系溶剤、エーテル系溶剤、ケトン系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、スルホキシド系溶剤、複素環式化合物系溶剤、ならびにこれらの2種以上の混合溶剤が挙げられる。これらのうち好ましいのはケトン系溶剤またはエーテル系溶剤である。

#### 【0059】

芳香族炭化水素系溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、テトラリンなどが挙げられる。

脂肪族または脂環式炭化水素系溶剤としては、例えば、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、ミネラルスピリット、シクロヘキサンなどが挙げられる。

ハロゲン系溶剤溶剤としては、例えば、塩化メチル、臭化メチル、ヨウ化メチル、メチレンジクロライド、四塩化炭素、トリクロロエチレン、パークロロエチレンなどが挙げられる。

エステル系またはエステルエーテル系溶剤としては、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、メトキシブチルアセテート、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートなどが挙げられる。

エーテル系溶剤としては、例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどが挙げられる。

ケトン系溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジ-*n*-ブチルケトン、シクロヘキサノンなどが挙げられる。

アルコール系溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*t*-ブタノール、2-エチルヘキシルアルコール、ベンジルアルコールなどが挙げられる。

アミド系溶剤としては、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどが挙げられる。

スルホキシド系溶剤としては、例えば、ジメチルスルホキシドなどが挙げられる。

複素環式化合物系溶剤としては、例えば、*N*-メチルピロリドンなどが挙げられる。

#### 【0060】

本発明において、活性水素〔アルコール性水酸基、フェノール性水酸基、アミノ基、カルボン酸基、リン酸基、チオール基など〕を有する樹脂(a1)としては、例えば、アクリル樹脂(a1-1)、ポリエステル樹脂(a1-2)、ポリウレタン樹脂(a1-3)、エポキシ樹脂(a1-4)等で、活性水素基を含有したものが挙げられる。

このうち好ましいものは、アクリル樹脂(a1-1)である。

(a1)の活性水素当量は好ましくは100~10,000、さらに好ましくは100

～5,000、特に好ましくは100～2000である。

#### 【0061】

上記アクリル樹脂(a1-1)を構成するモノマーとしては、アクリル酸、水酸基を有しないアクリル酸エステル、アクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリル酸、水酸基を有しないメタクリル酸エステル等(a1-1-1)、及び水酸基を有するアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステル(a1-1-2)、必要により他のモノマー(a1-1-3)が挙げられる。

アクリル樹脂(a1-1)における(a1-1-1)、(a1-1-2)及び(a1-1-3)の重量比は、好ましくは(0～80)/(1～100)/(0～50)であり、より好ましくは(1～50)/(1～50)/(0～20)である。

(a1-1)は溶液重合、塊状重合、懸濁重合などの公知の重合法により製造され、重量平均分子量は、好ましくは1,000～200,000、より好ましくは2,000～50,000、さらに好ましくは3,000～20,000である。

(a1-1-1)としては、例えば、(シクロ)アルキル(メタ)アクリレート[メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ステアシル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート等]などが挙げられる。

これらのうち好ましいものはメチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレートである。

(a1-1-2)としてはヒドロキシアルキル(炭素数2～4)(メタ)アクリレート、たとえば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

これらのうち好ましいものは2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートである。

(a1-1-3)としては、例えば、スチレン、イソボルニル(メタ)アクリレートなどが挙げられ、これらのうち好ましいものは、スチレンである。

#### 【0062】

ポリエステル樹脂(a1-2)としては、低分子ポリオールおよび/または分子量1000以下のポリアルキレンエーテルジオールとポリカルボン酸とを反応させて得られる縮合ポリエステルポリオール、ラク톤の開環重合により得られるポリラクトンジオール、低分子ジオールと低級アルコール(メタノールなど)の炭酸ジエステルとを反応させて得られるポリカーボネートジオールなどが含まれる。

#### 【0063】

上記低分子ポリオールとしては、上記(b5-1)について例示した低分子ジオール等が挙げられる。

また、分子量1,000以下のポリアルキレンエーテルジオールとしては、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

#### 【0064】

また、ポリカルボン酸としては上記(b5-2)について例示したジカルボン酸等が挙げられ；ラクトンとしてはε-カプロラクトン、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

#### 【0065】

ポリエステル化は、通常の方法、たとえば低分子ポリオールおよび/または分子量1000以下のポリエーテルポリオールを、ポリカルボン酸もしくはそのエステル形成性誘導体[たとえば無水物(無水マレイン酸、無水フタル酸など)、低級エステル(アジピン酸ジメチル、テレフタル酸ジメチルなど)、ハライド等]と、またはその無水物およびアルキレンオキサイド(たとえばエチレンオキサイドおよび/またはプロピレンオキサイド)とを反応(縮合)させ、一方の構成成分であるポリオールを過剰に用いることで活性水素基を末端に残存させる方法、あるいは開始剤(低分子ジオールおよび/または分子量1,

000以下のポリエーテルジオール)にラク톤を付加させる方法により製造することができる。

**【0066】**

(a1-2)の具体例としては、ポリエチレンアジペートジオール、ポリブチレンアジペートジオール、ポリヘキサメチレンアジペートジオール、ポリネオペンチルアジペートジオール、ポリエチレンプロピレンアジペートジオール、ポリエチレンブチレンアジペートジオール、ポリブチレンヘキサメチレンアジペートジオール、ポリジエチレンアジペートジオール、ポリ(ポリテトラメチレンエーテル)アジペートジオール、ポリエチレンアゼレートジオール、ポリエチレンセバケートジオール、ポリブチレンアゼレートジオール、ポリブチレンセバケートジオール、ポリカプロラクトンジオールまたはトリオール、ポリヘキサメチレンカーボネートジオールなどが挙げられる。

**【0067】**

水酸基含有ポリエステルの構成成分の比率は、ポリオールとポリカルボン酸の比率が、水酸基[OH]とカルボキシル基[COOH]のモル比 $[OH]/[COOH]$ として、 $2/1 \sim 1/1$ 、好ましくは $1.5/1 \sim 1/1$ 、さらに好ましくは $1.3/1 \sim 1.02/1$ である。他の構成成分の場合も、構成成分が変わるだけで比率は同様である。MWは1,000~50,000、好ましくは2,000~20,000、さらに好ましくは3,000~15,000である。

**【0068】**

ポリウレタン樹脂(a1-3)としては、ポリオールとジイソシアネートの重付加物などが挙げられる。

ジイソシアネートの具体例としては、上記に例示のものが挙げられる。ポリオールの具体例としては、例えば、活性水素原子含有多官能化合物にアルキレンオキサイド(以下A Oと略記)が付加した構造の化合物およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

**【0069】**

活性水素原子含有多官能化合物としては、多価アルコール(a1-3-1)、多価フェノール類(a1-3-2)、アミン類(a1-3-3)、ポリカルボン酸(a1-3-4)、リン酸類(a1-3-5)、ポリチオール(a1-3-6)などが挙げられる。

**【0070】**

多価アルコール(a1-3-1)としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、ビス(ヒドロキシエチル)ベンゼンなどの2価アルコール；グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、 $\alpha$ -メチルグルコシド、ソルビトール、キシリット、マンニット、ジペンタエリスリトール、グルコース、フルクトース、ショ糖などの3~8価の多価アルコールなどが挙げられる。

**【0071】**

多価フェノール類(a1-3-2)としては、ピロガロール、カテコール、ヒドロキノンなどの多価フェノールのほかビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなどのビスフェノール類などが挙げられる。

**【0072】**

アミン類(a1-3-3)としては、アンモニア、炭素数1~20のアルキルアミン類(ブチルアミンなど)、アニリンなどのモノアミン類；エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミンなどの脂肪族ポリアミン；ピペラジン、N-アミノエチルピペラジンおよびその他特公昭55-21044号公報記載の複素環式ポリアミン類；ジシクロヘキシルメタンジアミン、イソホロンジアミンなどの脂環式ポリアミン；フェニレンジアミン、トリレンジアミン、ジエチルトリレンジアミン、キシリレンジアミン、ジフェニルメタンジアミン、ジフェニルエーテルジアミン、ポリフェニルメタンポリアミンなどの芳香族ポリアミン；およびモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミンなどのアルカノール



ルアミン類などが挙げられる。

【0073】

ポリカルボン酸 (a1-3-4) としてはコハク酸、アジピン酸などの脂肪族ポリカルボン酸、フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸などの芳香族ポリカルボン酸があげられる。

【0074】

リン酸類 (a1-3-5) としては燐酸、亜燐酸、ホスホン酸などが挙げられる。またポリチオール (a1-3-6) としてはグリシジル基含有化合物と硫化水素との反応で得られる多価ポリチオール化合物などが挙げられる。

【0075】

上述した活性水素原子含有化合物は2種以上使用することもできる。

【0076】

上述の活性水素原子含有化合物に付加するAOとしては、エチレンオキシド (EO)、プロピレンオキシド (PO)、1, 2-、2, 3-もしくは1, 3-ブチレンオキシド、テトラヒドロフラン (THF)、スチレンオキシド、 $\alpha$ -オレフィンオキシド、エピクロルヒドリンなどがあげられる。

【0077】

AOは単独でも2種以上併用してもよく、後者の場合はブロック付加 (チップ型、バランズ型、活性セカンダリー型など) でもランダム付加でも両者の混合系 [ランダム付加後にチップしたもの: 分子中に任意に分布されたエチレンオキシド鎖を0~50重量% (好ましくは5~40重量%) 有し、0~30重量% (好ましくは5~25重量%) のEO鎖が分子末端にチップされたもの] でもよい。

これらのAOのうちで好ましいものはEO単独、PO単独、THF単独、POおよびEOの併用、POおよび/またはEOとTHFの併用 (併用の場合、ランダム、ブロックおよび両者の混合系) である。

【0078】

活性水素原子含有化合物へのAOの付加は、通常の方法で行うことができ、無触媒または触媒 (アルカリ触媒、アミン系触媒、酸性触媒) の存在下 (とくにAO付加の後半の段階で) に常圧または加圧下に1段階または多段階で行なわれる。

【0079】

ポリオールの不飽和度は少ない方が好ましく、通常0.1 meq/g以下、好ましくは0.05 meq/g以下、さらに好ましくは0.02 meq/g以下である。

【0080】

ポリオールとジイソシアネートの比率は、水酸基 [OH] とイソシアネート基 [NCO] のモル比 [OH] / [NCO] として、1/2以上1/1未満、好ましくは1/1.5以上1/1未満、さらに好ましくは1/1.3以上1/1.02未満である。他の構成成分の場合も、構成成分が変わるだけで比率は同様である。重量平均分子量は1,000~50,000、好ましくは2,000~20,000、さらに好ましくは3,000~15,000である。

【0081】

エポキシ樹脂 (a1-4) としては、ポリエポキシド (a1-4-1) とポリカルボン酸 (a1-4-2) との付加縮合物などが挙げられる。この付加重合の際、活性水素基を含有する水酸基が発生する。

【0082】

ポリカルボン酸 (a1-4-2) としては、上記に例示のものが挙げられる。また、ポリエポキシド (a1-4-1) は、脂肪族系、脂環族系、複素環系あるいは芳香族系のいずれであってよい。

【0083】

芳香族系のポリエポキシド (a1-4-1) としては、多価フェノールのグリシジルエーテル体が挙げられ、例えば、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノール

Aジグリシジルエーテル、ビスフェノールBジグリシジルエーテル、ビスフェノールADジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、ハロゲン化ビスフェノールAジグリシジル、テトラクロロビスフェノールAジグリシジルエーテル、カテキンジグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、ハイドロキノンジグリシジルエーテル、ピロガロールトリグリシジルエーテル、1, 5-ジヒドロキシナフタリンジグリシジルエーテル、ジヒドロキシビフェニルジグリシジルエーテル、オクタクロロ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニルジグリシジルエーテル、フェノールまたはクレゾールノボラック樹脂のグリシジルエーテル体、ビスフェノールA 2モルとエピクロロヒドリン 3モルの反応から得られるジグリシジルエーテル体、フェノールとグリオキサール、グルタルアルデヒド、またはホルムアルデヒドの縮合反応によって得られるポリフェノールのポリグリシジルエーテル体、およびレゾルシンとアセトンの縮合反応によって得られるポリフェノールのポリグリシジルエーテル体が挙げられる。

さらに、本発明において前記芳香族系ポリエポキシドとして、トリレンジイソシアネートまたはジフェニルメタンジイソシアネートとグリシドールの付加反応によって得られるジグリシジルウレタン化合物、前記2反応物にポリオールも反応させて得られるグリシジル基含有ポリウレタン（プレ）ポリマーおよびビスフェノールAのアルキレンオキシド（エチレンオキシドまたはプロピレンオキシド）付加物のジグリシジルエーテル体も含む。

#### 【0084】

複素環系のポリエポキシド（a1-4-1）としては、トリスグリシジルメラミンなどが挙げられる。

#### 【0085】

脂環族系のポリエポキシド（a1-4-1）としては、ビニルシクロヘキセンジオキシド、リモネンジオキシド、ジシクロペンタジエンジオキシド、ビス（2, 3-エポキシシクロペンチル）エーテル、エチレングリコールビスエポキシジシクロペンチルエーテル、3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシ-6'-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、ビス（3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル）アジペート、およびビス（3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル）ブチルアミンなどが挙げられる。また、脂環族系としては、前記芳香族系ポリエポキシド化合物の核水添化物も含む。

#### 【0086】

脂肪族系のポリエポキシド（a1-4-1）としては、多価脂肪族アルコールのポリグリシジルエーテル体、多価脂肪酸のポリグリシジルエステル体、およびグリシジル脂肪族アミンなどが挙げられる。

多価脂肪族アルコールのポリグリシジルエーテル体としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、テトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、およびソルビトールポリグリシジルエーテルなどが挙げられる。

多価脂肪酸のポリグリシジルエステル体としては、ジグリシジルアジペートなどが挙げられる。

グリシジル脂肪族アミンとしては、N, N, N', N'-テトラグリシジルヘキサメチレンジアミンなどが挙げられる。

また、本発明において脂肪族系としては、グリシジル（メタ）アクリレートの（共）重合体も含む。

#### 【0087】

これらのうち、好ましいのはビスフェノールAジグリシジルエーテルとアジピン酸との縮合物である。MWは1,000~200,000、好ましくは2,000~100,000、さらに好ましくは3,000~20,000である。

#### 【0088】

硬化剤 (a 2) としては、1 分子中に 2 個以上のイソシアネート基を有する化合物であれば特に限定されず、例えば、上記に例示の有機ジイソシアネート、並びに、上記に例示のこれらの変性物が挙げられる。

これらのうちで好ましいものは HDI イソシアヌレートおよび IPDI イソシアヌレートである。

ブロック化剤としては、上記に例示のブロック化剤、およびこれらの 2 種以上の併用が挙げられる。

#### 【0089】

活性水素含有樹脂 (a 1) と硬化剤 (a 2) の比率は、(a 1) の活性水素基と (a 2) のイソシアネート基のモル比として、1/1 以上 2/1 未満、好ましくは 1.2/1 以上 1.8/1 未満、さらに好ましくは 1.3/1 以上 1.6/1 未満である。

#### 【0090】

硬化剤 (a 2) はまた、水性媒体中に微粒子 (A) 又は (A) の溶液が分散されている中に、加えても良い。

#### 【0091】

本発明のスラリー塗料において、反応性界面活性剤 (B) の含有量は、微粒子 (A) および反応性界面活性剤 (B) の合計重量に対して好ましくは 0.1~10 重量%、さらに好ましくは 0.5~8 重量%、最も好ましくは 1~5 重量%である。

#### 【0092】

本発明のスラリー塗料中の樹脂分は、好ましくは 20~75 重量%、さらに好ましくは 20~60 重量%である。また、該スラリー塗料中の体積平均粒径は、0.5~50  $\mu\text{m}$  である。

樹脂分が 20~75 重量%であるとき、微粒子 (A) の水中での分散性は良好となる。また、微粒子 (A) の粒径が 0.5~50  $\mu\text{m}$  であるとき、水中での粒子の沈降は無く、焼付け時の水分揮発および粘度調整が容易となる。

#### 【0093】

なお、本発明の効果を阻害しない範囲において、(B) とともに必要により公知の他の乳化剤または界面活性剤 (ノニオン性乳化剤および界面活性剤、各種反応性乳化剤および界面活性剤) 等を併用することができる。併用する場合の該他の乳化剤および界面活性剤の使用量は、乳化剤または界面活性剤の全量に対して通常 30 重量%以下、好ましくは 10 重量%以下である。

#### 【0094】

本発明のスラリー塗料には、目的とする用途に応じて必要により公知の添加剤 (C) (たとえば粘度調整剤、反応促進剤、充填剤、増粘剤、耐熱もしくは耐候安定剤、レベリング剤、消泡剤、防腐剤、着色料など) を任意に含有させることができる。

#### 【0095】

粘度調整剤としては、たとえば、ポリエーテル系等の高分子型粘度調整剤、ウレタン変性ポリエーテル系等の会合型粘度調整剤が挙げられる。配合量はスラリー塗料に対して 0.05% 以上 10% 以下、好ましくは 0.1% 以上 5% 以下である。

#### 【0096】

反応促進剤としては、たとえばジアザビスシクロオクタン、1,8-ジアザビスシクロ (5,4,0)-ウンデセン-7 などのアミン化合物、ジブチル錫ジラウレート、オクチル酸ジルコニウムなどの金属含有化合物が挙げられる。配合量はスラリー塗料に対して 0.05% 以上 5% 以下、好ましくは 0.1% 以上 3% 以下である。

#### 【0097】

耐候安定剤としては、たとえばフェニルサリシレート、p-tert-ブチルフェニルサリシレート等のサリチル酸系紫外線吸収剤、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール系紫

外線吸収剤、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3,3'-ジフェニルアクリレート等のシアノアクリレート系紫外線吸収剤、オクチル化ジフェニルアミン、イソオクチル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェノール)プロピオネート等のヒンダードアミン系光安定剤が挙げられる。配合量はスラリー塗料に対して0.05%以上10%以下、好ましくは0.5%以上3%以下である。

#### 【0098】

レベリング剤としては特に限定されないが、たとえば低分子ポリエチレン、低分子ポリプロピレンなどのオレフィン系樹脂、エチレン-アクリル共重合体、エチレン-メタクリル共重合体などのオレフィン共重合体、(メタ)アクリル共重合体、ポリビニルピロリドンなどが挙げられる。配合量はスラリー塗料に対して0.2%以上6%以下、好ましくは0.5%以上3%以下である。

#### 【0099】

必要により用いる着色料としては特に限定されないが、たとえば無機顔料、有機顔料、染料などが挙げられる。無機顔料としてはたとえば、酸化チタン、カーボンブラック、酸化クロム、フェライト等が挙げられる。有機顔料としてはアゾレーキ系、モノアゾ系、ジスアゾ系、キレートアゾ系等のアゾ顔料、ベンジイミダゾロン系、フタロシアニン系、キナクリドン系、ジオキサジン系、イソインドリノン系、チオインジゴ系、ペリレン系、キノフタロン系、アンスラキノロン系等の多環式顔料が挙げられる。染料としてはニグロシン系、アニリン系が挙げられる。配合量としては着色料の種類によって異なるが、スラリー塗料に対して0.5%以上30%以下、好ましくは1.0%以上10%以下である。

#### 【0100】

本発明の水分散スラリー塗料を製造する方法としては、下記の方法が例示できるが、これらに限定されない。

(1) 脱溶剤法 [(B)を含む水性媒体中に、樹脂(a1)および必要により硬化剤(a2)を上記記載の有機系溶剤に溶解させ、ホモミキサー等で反応容器に分散させ、必要により最高100℃まで加熱しながら、0.1~15 Torrまで減圧して、水を残存させるよう、上記の水混和性溶媒及び有機系溶剤だけを脱溶剤し、体積平均粒径0.5 μm~50 μmとした微粒子を水中に分散させる方法]；

(2) 粉碎粒子分散法 [樹脂(a1)、および必要により(a2)を熔融混練し、冷却、粉碎し、体積平均粒径0.5~50 μmとした微粒子を、(B)を含む水性媒体と、ディスペルサー等で反応容器に分散させる方法]；

上記のうち、好ましいのは(1)の方法である。

上記(1)による製造における(a1)、および必要により(a2)の、有機系溶剤中の濃度は20~75重量%、好ましくは40~60重量%である。

また、上記(1)および(2)の製造法による(a1)、および必要により(a2)の、分散体中での濃度は5~70重量%、好ましくは30~60重量%である。また、樹脂水性分散体における系内温度は通常-5~100℃、好ましくは30~80℃、脱溶剤は通常0.1~50時間、好ましくは2~10時間である。

#### 【0101】

上記の樹脂水性分散体を製造する方法で用いる分散機としては、例えば、ホモミキサー、ディスペルサー、高圧ホモジナイザー、スタティックミキサー、膜乳化機、フィルミックス、超音波分散機等が挙げられる。このうち好ましいのはホモミキサーである。

#### 【0102】

本発明において、反応性界面活性剤(B)は、良好な界面活性性能と分散安定性を示す。それとともに、分散体を塗布後、焼き付けを行うことによって、該界面活性剤が被分散体と化学結合を起し、皮膜中に取り込まれ、優れた耐水性と強度を示す。

#### 【0103】

本発明のスラリー塗料は、従来の水性塗料用塗装設備、または溶剤塗料用塗装設備である、スプレー塗装機を使用して塗装することができ、新規の設備を必要としない。

塗膜形成方法は、被塗装物に対して、該スラリー塗料を、ウェット膜厚10 μm以上2

00  $\mu\text{m}$ 以下、好ましくは10  $\mu\text{m}$ 以上50  $\mu\text{m}$ 以下となるようにスプレー塗布し、これを100℃以上200℃以下、好ましくは120℃以上180℃以下の温度で、5分以上60分以下、好ましくは5分以上30分以下、さらに好ましくは5分以上20分以下の時間加熱することで塗膜を形成することができる。

本発明の塗料を塗布し、焼き付けることによって得られる塗膜の被塗装物における膜厚は10  $\mu\text{m}$ 以上150  $\mu\text{m}$ 以下、好ましくは15  $\mu\text{m}$ 以上50  $\mu\text{m}$ 以下である。

#### 【0104】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下において「部」は重量部、「%」は重量%を示す。

#### 【0105】

##### 製造例 1

攪拌機、滴下ロート、窒素ガス導入管、温度計、還流冷却器を備えた反応容器に4- $\alpha$ -クロミルフェノール53部およびルイス酸触媒（水澤化学工業社製、Gallean Earth）23部を仕込み、攪拌下、系内を窒素ガスで置換し、90℃に昇温した。同温度にてスチレン181部を3時間かけて滴下し、さらに同温度にて5時間反応させた。これにて30℃に冷却後、触媒を濾別することにより、スチレン7モルを4- $\alpha$ -クロミルフェノール1モルに付加したもの（MW900）（B0-1）を220部を得た。B0-1にEOを付加したもの（EO含量45%；MW1800）22.1部、ポリエチレングリコール（MW6,000）73.7部、ヘキサメチレンジイソシアネート（以下HDIと略記）4.1部、メチルエチルケトンオキシム（以下MEKオキシムと略記）0.4部を80℃で3時間反応させ、オキシエチレン単位含量87重量%、MW30,000、疎水部の炭化水素基の炭素数71、HLB16.6の反応性界面活性剤[B-1]100部を得た。

#### 【0106】

##### 製造例 2

実施例1と同様のフリーデルクラフツ反応にて得られた、ヒドロキシル基含有炭化水素[スチレン2モルを4- $\alpha$ -クロミルフェノール1モルに付加したものにEOを付加したもの（EO含量20%）；MW800]5.9部、ポリエチレングリコール（MW4,000）88.2部、HDI3.7部、ビスフェノールAジグリシジルエーテル2.2部を80℃で3時間反応させ、オキシエチレン単位含量80重量%、MW30,000、疎水部の炭化水素基の炭素数31、HLB18.0の反応性界面活性剤[B-2]100部を得た。

#### 【0107】

##### 製造例 3

実施例1と同様のフリーデルクラフツ反応にて得られた、ヒドロキシル基含有炭化水素[スチレン7モルを4- $\alpha$ -クロミルフェノール1モルに付加したものにEOを付加したもの（EO含量80%）；MW5000]94.4部、IPDI4.0部、MEKオキシム1.6部を80℃で3時間反応させ、オキシエチレン単位含量31重量%、MW5,500、疎水部の炭化水素基の炭素数15、HLB6.2の反応性界面活性剤[B-3]100部を得た。

#### 【0108】

##### 製造例 4

実施例1と同様のフリーデルクラフツ反応にて得られた、ヒドロキシル基含有炭化水素[スチレン7モルをフェノール1モルに付加したものにEOを付加したもの（EO含量45%）；MW1700]9.5部、ポリエチレングリコール（MW1000）84.6部、HDI1.7部、MEKオキシム0.9部を80℃で3時間反応させ、オキシエチレン単位含量84重量%、MW25,000、疎水部の炭化水素基の炭素数62、HLB16.4の反応性界面活性剤[B-4]100部を得た。

#### 【0109】

##### 比較製造例 1

ポリオキシアルキレンモノオール〔スチレン7モル付加4- $\alpha$ -クミルフェノールにエチレンオキサイドを付加したもの; MW1, 500〕19.3部、ポリエチレングリコール(MW6, 000)77.4部およびHDI3.3部を80℃でNCO含有量が0%になるまで3時間反応させ、界面活性剤〔B'-5〕100部を得た。

#### 【0110】

アクリル系ヒドロキシ官能性樹脂の調製

キシレンの250部を反応器に入れ、加熱して100℃とし、ついで、次に示されるような割合の混合物を約3時間滴下した。その間の反応は、窒素雰囲気下にて行った。この滴下終了後、2時間のあいだ、100℃に保持して、反応を続行した。

- |     |                     |      |
|-----|---------------------|------|
| (1) | スチレン                | 23 部 |
| (2) | メチルメタクリレート          | 23 部 |
| (3) | アクリル酸ブチル            | 20 部 |
| (4) | アクリル酸ヒドロキシエチル       | 33 部 |
| (5) | パーオキシD (日本油脂製、過酸化物) | 1 部  |

反応終了後、減圧蒸留によって有機溶剤および残存モノマーを除去し、その後、真空乾燥させることにより、水酸基当量420、数平均分子量12,000のアクリル系ヒドロキシ官能性樹脂(アクリル樹脂1)を得た。

上記で得られたアクリル樹脂1を59部とMEKオキシムブロックされたHDIトリマー(旭化成製、スミジュール)41部を100℃で加熱ニーダーを用いて混練後、5 $\mu$ m程度に粉碎し、体積平均粒径7 $\mu$ m、長径/短径比1.2のアクリル樹脂2を得た。

#### 【0111】

ポリエステル系樹脂の調製

反応器にネオペンチルグリコール200部、エチレングリコール93部、テレフタル酸355部を投入し、230℃に加熱し生成する水を留去しながら2時間反応を進めた。その後0.2部のジブチルチンオキサイドを添加し、酸価が0.5以下になるまで反応を続けることで、本発明の塗膜に用いる、両末端に水酸基を有する、数平均分子量7000、水酸基価16.5mg KOH/g、水酸基当量926のポリエステル樹脂(ポリエステル樹脂1)を得た。

上記で得られたポリエステル樹脂1を93部とMEKオキシムブロックされたHDIトリマー(旭化成製、スミジュール)7部を100℃で加熱ニーダーを用いて混練後、5 $\mu$ m程度に粉碎し、体積平均粒径7 $\mu$ m、長径/短径比1.2のポリエステル樹脂2を得た。

。

#### 【0112】

分散液の調製例

製造例1~4により得られた反応性界面活性剤〔B-1〕~〔B-4〕、比較製造例1より得られた界面活性剤〔B'-5〕、低分子量界面活性剤〔B'-6〕(オクチルフェノールのEO付加物、数平均分子量1,000)、PVA〔B'-7〕(部分ケン化ポリビニルアルコール、重合度1,700、ケン化度88%)のそれぞれ3部を水100部に分散し、分散液を得た。これを分散液1~分散液7とする。

#### 【0113】

実施例1

ビーカー内に、アクリル樹脂1を59部、MEKオキシムブロックされたHDIトリマー(旭化成製、スミジュール)41部、およびテトラヒドロフラン100部を混合しておき、これを分散液1の100部に添加した後、ウルトラディスパーサー(ヤマト科学製)を使用して、回転数9,000rpmで1分間混合し、体積平均粒径を5 $\mu$ mとした。混合後、攪拌棒および温度計をセットした4つ口フラスコにこの混合液を投入し、常温、減圧下で10時間脱溶剤した。次いでウレタン化触媒〔「TEDA」、東ソー製〕0.1部、耐光安定剤〔「DIC-TBS」、大日本インキ化学工業製〕0.1部、粘弾性付与剤〔「SNシクナー-651」、サンノブコ社製〕3.0部を加え、水分散スラリー塗料を得た。分散粒子の体積平均粒径4.7 $\mu$ mであった。

## 【0114】

## 実施例 2

分散液 1 の代わりに分散液 2 を使用し、ウルトラディスパーサー（ヤマト科学製）での攪拌条件を回転数 12, 000 rpm、1 分間とする他は、実施例 1 と同様にして水分散スラリー塗料を得た。分散粒子の体積平均粒径 3.1  $\mu\text{m}$  であった。

## 【0115】

## 実施例 3

分散液 1 の代わりに分散液 3 を使用し、ウルトラディスパーサー（ヤマト科学製）での攪拌条件を回転数 14, 000 rpm、2 分間とする他は、実施例 1 と同様にして水分散スラリー塗料を得た。分散粒子の体積平均粒径 2.4  $\mu\text{m}$  であった。

## 【0116】

## 実施例 4

分散液 1 の代わりに分散液 4 を使用し、ウルトラディスパーサー（ヤマト科学製）での攪拌条件を回転数 16, 000 rpm、2 分間とする他は、実施例 1 と同様にして水分散スラリー塗料を得た。分散粒子の体積平均粒径 1.8  $\mu\text{m}$  であった。

## 【0117】

## 比較例 1～3

分散液 1 の代わりに分散液 5～分散液 7 を使用する他は、実施例 1 と同様にして水分散スラリー塗料を得た。比較例 1：分散粒子の体積平均粒径 4.8  $\mu\text{m}$ 、比較例 2：分散粒子の体積平均粒径 5.1  $\mu\text{m}$ 、比較例 3：分散粒子の体積平均粒径 4.8  $\mu\text{m}$  であった。

## 【0118】

## 実施例 5

分散液の調製例により得られた分散液 1 の 100 部中に、上記で得られた、アクリル系ヒドロキシ官能性樹脂微粉（アクリル樹脂 2）100 部を加え、ウルトラディスパーサー（ヤマト科学製）を使用し、回転数 9, 000 rpm で 1 分間混合した。次いでウレタン化触媒 [「TEDA」、東ソー製] 0.1 部、耐光安定剤 [「DIC-TBS」、大日本インキ化学工業製] 0.1 部を加え、分散粒子の体積平均粒径 7  $\mu\text{m}$  である、目的の水分散スラリー塗料を得た。

## 【0119】

## 実施例 6

分散液 1 の代わりに分散液 2 を使用する他は、実施例 5 と同様にして水分散スラリー塗料を得た。分散粒子の体積平均粒径 7  $\mu\text{m}$  であった。

## 【0120】

## 比較例 4～6

分散液 1 の代わりに分散液 5～分散液 7 を使用する他は、実施例 5 と同様にして水分散スラリー塗料を得た。比較例 4：分散粒子の体積平均粒径 7  $\mu\text{m}$ 、比較例 5：分散粒子の体積平均粒径 7  $\mu\text{m}$ 、比較例 6：分散粒子の体積平均粒径 7  $\mu\text{m}$  であった。

## 【0121】

## 実施例 7

ビーカー内に、ポリエステル樹脂 1 を 93 部、MEK オキシムブロックされた HDI トリマー（旭化成製、スミジュール）7 部、およびテトラヒドロフラン 100 部を混合しておき、これを分散液 1 の 100 部に添加した後、ウルトラディスパーサー（ヤマト科学製）を使用して、回転数 9, 000 rpm で 1 分間混合し、体積平均粒径を 5  $\mu\text{m}$  とした。混合後、攪拌棒および温度計をセットした 4 つ口フラスコにこの混合液を投入し、常温、減圧下で 10 時間脱溶剤した。次いでウレタン化触媒 [「TEDA」、東ソー製] 0.1 部、耐光安定剤 [「DIC-TBS」、大日本インキ化学工業製] 0.1 部、粘弾性付与剤 [「SN シックナー 651」、サンノブコ社製] 3.0 部を加え、分散粒子の体積平均粒径 5.1  $\mu\text{m}$  である、目的の水分散スラリー塗料を得た。

## 【0122】

## 実施例 8

分散液 1 の代わりに分散液 2 を使用する他は、実施例 7 と同様にして水分散スラリー塗料を得た。分散粒子の体積平均粒径  $4.9 \mu\text{m}$  であった。

#### 【0123】

##### 比較例 7～9

分散液 1 の代わりに分散液 5～分散液 7 を使用する他は、実施例 7 と同様にして水分散スラリー塗料を得た。比較例 7：分散粒子の体積平均粒径  $4.8 \mu\text{m}$ 、比較例 8：分散粒子の体積平均粒径  $5.1 \mu\text{m}$ 、比較例 9：分散粒子の体積平均粒径  $4.8 \mu\text{m}$  であった。

#### 【0124】

##### 実施例 9

分散液の調製例により得られた分散液 1 の 100 部中に、上記で得られた、ポリエステル系ヒドロキシ官能性樹脂微粉（ポリエステル樹脂 2）100 部を加え、ウルトラディスパーサー（ヤマト科学製）を使用し、回転数 9,000 rpm で 1 分間混合した。次いでウレタン化触媒〔TEDA〕、東ソー製〕0.1 部、耐光安定剤〔DIC-TBS〕、大日本インキ化学工業製〕0.1 部を加え、分散粒子の体積平均粒径  $7 \mu\text{m}$  である、目的の水分散スラリー塗料を得た。

#### 【0125】

##### 実施例 10

分散液 1 の代わりに分散液 2 を使用する他は、実施例 9 と同様にして水分散スラリー塗料を得た。分散粒子の体積平均粒径  $7 \mu\text{m}$  であった。

#### 【0126】

##### 比較例 10～12

分散液 1 の代わりに分散液 5～分散液 8 を使用する他は、実施例 9 と同様にして水分散スラリー塗料を得た。比較例 10：分散粒子の体積平均粒径  $7 \mu\text{m}$ 、比較例 11：分散粒子の体積平均粒径  $7 \mu\text{m}$ 、比較例 12：分散粒子の体積平均粒径  $7 \mu\text{m}$ 、であった。

#### 【0127】

上記方法で得られた各水分散スラリー塗料について、下記試験方法により評価を行った。その結果を表 1、表 2、表 3 および表 4 に示す。なお、表中「粒径」は分散粒子の体積平均粒径を表す。

#### 【0128】

##### （試験片の作製）

リン酸亜鉛処理を施した厚さ 0.8 mm の冷延鋼板にエポキシ樹脂系カチオン電着塗料を塗装し（ $20 \mu\text{m}$ ）、 $170^\circ\text{C}$  で 30 分加熱硬化させた後、自動車用黒色中塗り塗料をエアースプレー塗装し（ $30 \mu\text{m}$ ）、 $140^\circ\text{C}$  で 30 分加熱硬化して試験板を得た。該試験板に、得られた水分散スラリー塗料をスプレー塗装し、 $60^\circ\text{C}$  で 10 分間前焼付けした後、 $150^\circ\text{C}$  で 20 分間焼付け乾燥して、膜厚約  $40 \mu\text{m}$  の塗膜を得た。

##### （試験方法）

＜フィッシャー硬度の測定＞：上記で得られた塗膜を、フィッシャー硬度計（フィッシャー・インストルメンツ製フィッシャースコープ H100V）で表面硬さを測定した。（加重 0.4～100 mN、押し込み深さ  $5 \mu\text{m}$ ）

この試験方法は塗膜硬さを高精度で数値化できるうえ、一回の試験で押し込み硬さ、ヤング率等、多くの塗膜強度の要素を評価できるものである。

この表面硬さを測定することにより塗膜強度を評価することができる。

＜耐酸性雨性の評価＞：30%の硫酸水溶液 0.4 g を上記で得られた塗膜に滴下し、循環乾燥機にて  $80^\circ\text{C}$  で 30 分間加熱した後水洗し、塗面を目視評価した。

○：塗面に変化が全く認められない。

△：滴下跡が少し認められる。

×：滴下跡にシミ、白化又はフクレが著しく認められる。

＜溶出率の測定＞：上記で得られた塗膜約 10 g を水に  $25^\circ\text{C}$  で 1 時間浸漬し、水浸後のフィルムを循環乾燥機にて  $60^\circ\text{C}$  で 1 時間加熱し乾燥し、浸漬前のフィルムの重量と比較して、重量減少率を測定し溶出率とした。



<耐水性の評価>：上記で得られた塗膜を水に 4 0 ℃ で 1 0 日間漬浸し、水浸後のフィルムを目視評価した。

○：塗膜に変化が全く認められない。

△：塗膜に白化が少し認められる。

×：塗膜に白化が著しく認められる。

【0 1 2 9】

【表 1】

	界面活性剤	粒径 [μm]	長径/ 短径 比	フィッシャー硬度 [N/mm <sup>2</sup> ]	耐酸性雨性	溶出率 (%)	耐水性
実施例 1	B-1	4.7	1.0	137	○	0	○
実施例 2	B-2	3.1	1.0	140	○	0	○
実施例 3	B-3	2.4	1.0	142	○	0	○
実施例 4	B-4	1.8	1.0	145	○	0	○
比較例 1	B'-5	4.8	1.0	97	×	1	△
比較例 2	B'-6	4.9	1.0	101	×	3	×
比較例 3	B'-7	4.8	1.0	97	×	3	×

【0 1 3 0】

【表 2】

	界面活性剤	粒径 [μm]	長径/ 短径 比	フィッシャー硬度 [N/mm <sup>2</sup> ]	耐酸性雨性	溶出率 (%)	耐水性
実施例 1	B-1	4.7	1.0	137	○	0	○
実施例 2	B-2	3.1	1.0	140	○	0	○
実施例 3	B-3	2.4	1.0	142	○	0	○
実施例 4	B-4	1.8	1.0	145	○	0	○
比較例 1	B'-5	4.8	1.0	97	×	1	△
比較例 2	B'-6	4.9	1.0	101	×	3	×
比較例 3	B'-7	4.8	1.0	97	×	3	×

【0 1 3 1】

【表 3】

	界面活性剤	粒径 [ $\mu\text{m}$ ]	長径/ 短径 比	フィッシャー硬度 [N/mm <sup>2</sup> ]	耐酸性雨性	溶出率 (%)	耐水性
実施例 7	B-1	5.1	1.0	137	○	0	○
実施例 8	B-2	4.9	1.0	140	○	0	○
比較例 7	B'-5	4.8	1.0	138	×	1	△
比較例 8	B'-6	5.1	1.0	101	×	2	×
比較例 9	B'-7	4.8	1.0	96	×	3	×

【0132】

【表 4】

	界面活性剤	粒径 [ $\mu\text{m}$ ]	長径/ 短径 比	フィッシャー硬度 [N/mm <sup>2</sup> ]	耐酸性雨性	溶出率 (%)	耐水性
実施例 9	B-1	7.0	1.2	137	○	0	○
実施例 10	B-2	7.0	1.2	145	○	0	○
比較例 10	B'-5	7.0	1.2	143	×	1	△
比較例 11	B'-6	7.0	1.2	101	×	3	×
比較例 12	B'-7	7.0	1.2	97	×	3	×

## 【産業上の利用可能性】

## 【0133】

本発明の水分散スラリー塗料は、特に自動車用トップコートとして、あるいは建築物や家電製品等、種々の製品の塗装に用いることができる。

## 【書類名】要約書

## 【要約】

【課題】 耐水性、および塗膜強度に優れた水分散スラリー塗料を提供する。

【解決手段】 水性媒体中に、活性水素基を有する樹脂 (a1) からなる微粒子 (A)、親水部と芳香環を含有する炭素数 6 ~ 100 の炭化水素基を有する疎水部とからなり、イソシアネート基、ブロックイソシアネート基およびエポキシ基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の基を親水部に有し、オキシエチレン基を 20 重量% ~ 97 重量% 含有する反応性界面活性剤 (B)、および必要により硬化剤 (a2) を含有してなる水分散スラリー塗料。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-414369
受付番号	50302049074
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年12月15日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年12月12日

特願 2 0 0 3 - 4 1 4 3 6 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 2 8 8 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1

氏 名

三洋化成工業株式会社

特願 2 0 0 3 - 4 1 4 3 6 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 3 2 0 7 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 7 日
[変更理由]	新規登録
住 所	愛知県豊田市トヨタ町 1 番地
氏 名	トヨタ自動車株式会社

特願 2 0 0 3 - 4 1 4 3 6 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 3 6 0 9 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 9 月 6 日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 4 1 番地の 1

氏 名

株式会社豊田中央研究所

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018955

International filing date: 10 December 2004 (10.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2003-414369  
Filing date: 12 December 2003 (12.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 04 February 2005 (04.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse